

10/618,693

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 0 0 2 0
Application Number:

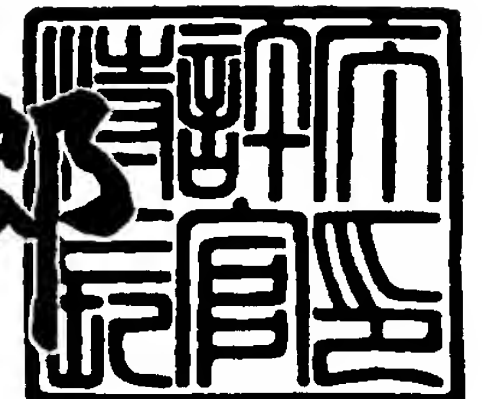
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 0 0 2 0]

出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-1044

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/18

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 4 丁目 5 - 5

 【氏名】 木曾 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市大字徳山 4 1 2 0 番地 - 9 0 6 号

 【氏名】 徳本 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市四熊井谷 2 1 6 - 5

 【氏名】 玉野 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 土屋 隆

 【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

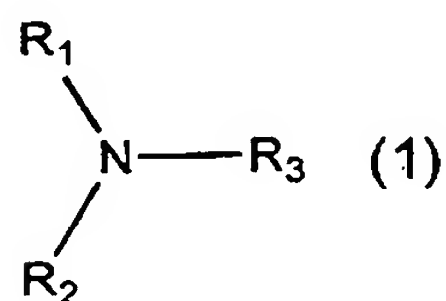
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造用触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。] で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチル－1，6－ヘキサレンジアミン及び N ， N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物とを含有してなる、 $-30 \sim 90^\circ\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物。

【請求項 2】 一般式 (1) において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒組成物。

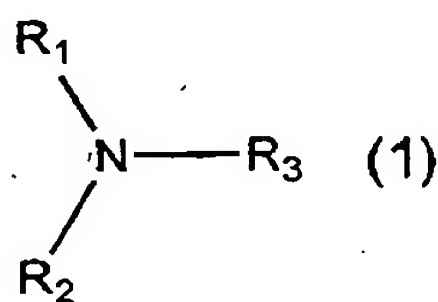
【請求項 3】 一般式 (1) で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物であるこ

とを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の触媒組成物。

【請求項 4】 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素が、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、シクロプロパン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン、2, 4-ジメチルプロパン、3, 3-ジメチルプロパン、及び 2, 2, 3-トリメチルブタンからなる群より選ばれる一種又は二種以上の炭化水素であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項 5】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒及び発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式 (1)

【化 2】



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。] で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-тетрамethyl-1, 6-ヘキサレンジアミン及び N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 6】 一般式 (1) において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 7】 一般式 (1) で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 8】 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素が、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、シクロプロパン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン、2, 4-ジメチルプロパン、3, 3-ジメチルプロパン、及び 2, 2, 3-トリメチルブタンからなる群より選ばれる一種又は二種以上の炭化水素であることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 9】 アミン触媒の使用量が、ポリオール 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部であることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 8 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 10】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤及び助剤の存在下に反応させることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 9 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 11】 助剤として、整泡剤を使用することを特徴とする請求項 10 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 12】 助剤として、架橋剤及び／又は鎖延長剤を使用することを特徴とする請求項 10 又は請求項 11 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 13】 助剤として、難燃剤を使用することを特徴とする請求項 10 乃至請求項 12 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

さらに詳しくは、脂肪族アミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物を含有してなる上記発泡剤用硬質ポリウレタンフォーム触媒組成物、並びにその触媒組成物と上記発泡剤を用いることにより、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【 0 0 0 3 】**【従来の技術】**

ポリウレタンフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等に用いられる軟質フォームや、自動車インストルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト等に用いられる半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材等に用いられる硬質フォームとして広く使用されている。

【 0 0 0 4 】

近年、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から、フォームの流動性及び熱伝導率の向上が強く要求されている。ポリウレタンフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応（樹脂化反応）とイソシアネートと水との反応によるウレア基形成及び炭酸ガス発生反応（泡化反応）の2つの反応からなり、触媒は、これらの反応速度だけでなく、フォームの流動性、接着強度、寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

【 0 0 0 5 】

ポリウレタン製造用の触媒としては、これまで有機金属触媒や3級アミン触媒

が用いられており、3級アミン触媒がポリウレタン製造用の優れた触媒となることは既に広く知られている。3級アミン化合物の中で、工業的に利用されているポリウレタン製造用触媒としては、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の化合物が例示できる(例えば、特許文献1及び非特許文献1参照)。

【0 0 0 6】

また、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、従来、発泡剤として使用されてきたジクロロモノフルオロエタン類(HCFC)にオゾン層破壊の問題があることから、これに代わる発泡剤として、近年、オゾン層破壊の問題のない2-メチルプロパン、ペンタン、2-メチルブタン、シクロプロパン等の炭化水素が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

【0 0 0 7】

【特許文献1】

特開平01-168717号公報

【特許文献2】

特開2001-158815号公報

【非特許文献1】

岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社出版、1987年発行、第118頁

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、2-メチルプロパン、ペンタン、2-メチルブタン、シクロプロパン等の炭化水素は、HCFC等と比べてポリオールに溶解しにくいいため、少量しか混合使用することができない。このため、発泡剤として前記炭化水素を使用した処方において、特に前記した3級アミン触媒を用いた場合、水の使用量が多くなるため、従来のHCFC等を発泡剤として使用した硬質ポリウレタンフォームと比較してフォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に劣る問題があり、

これらを改善することが強く望まれていた。

【0 0 0 9】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒を開発し、その触媒を用いることで、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善した硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物を見出し、この触媒組成物を使用することで、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 1】

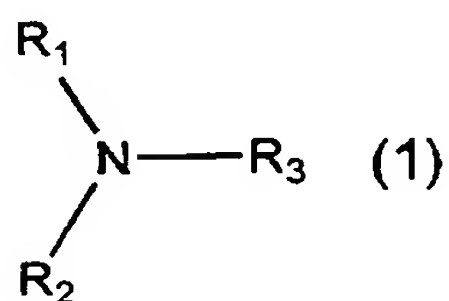
即ち、本発明は以下に示す硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、及び硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0 0 1 2】

1. 下記一般式 (1)

【0 0 1 3】

【化 3】



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基を表す。] で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' - テトラメチルー 1，6 - ヘキサレンジアミン及び N ， N - ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物とを含有してな

る、 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物。

【0014】

2. 一般式(1)において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする上記1に記載の触媒組成物。

【0015】

3. 一般式(1)で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物であることを特徴とする上記1又は2に記載の触媒組成物。

【0016】

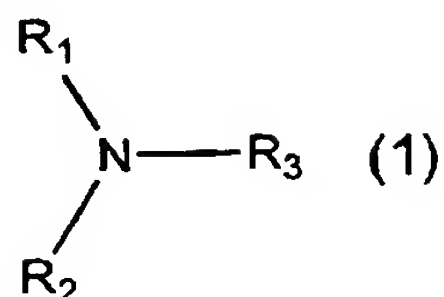
4. $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素が、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、シクロプロパン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン、2, 4-ジメチルプロパン、3, 3-ジメチルプロパン、及び2, 2, 3-トリメチルブタンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の炭化水素であることを特徴とする上記1乃至3のいずれかに記載の触媒組成物。

【0017】

5. ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒及び発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式(1)

【0018】

【化4】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。〕で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン及び N 、 N -ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として $-30 \sim 90^\circ\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0019】

6. 一般式(1)において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする上記5に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0020】

7. 一般式(1)で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物であることを特徴とする上記5又は6に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0021】

8. -30～90℃の沸点を有する炭化水素が、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、シクロプロパン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン、2, 4-ジメチルプロパン、及び3, 3-ジメチルプロパンからなる群より選ばれる一種又は二種以上の炭化水素であることを特徴とする上記5乃至7のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 2】

9. アミン触媒の使用量が、ポリオール100重量部に対して0.01～20重量部であることを特徴とする上記5乃至8のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 3】

10. ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤及び助剤の存在下に反応させることを特徴とする上記5乃至9のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 4】

11. 助剤として、整泡剤を使用することを特徴とする上記10に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 5】

12. 助剤として、架橋剤及び／又は鎖延長剤を使用することを特徴とする上記10又は11に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 6】

13. 助剤として、難燃剤を使用することを特徴とする上記10乃至12のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0 0 2 7】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0 0 2 8】

本発明において、硬質ポリウレタンフォームとは、G u n t e r O e r t e l, “P o l y u r e t h a n e H a n d b o o k” (1985年版) H a n

ser Publishers社（ドイツ）p. 234-313や、岩田敬治、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（1987年初版）日刊工業新聞社p. 224-283に記載の、高度に架橋されたクローズドセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるのではないが、一般的には、密度が $10 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、圧縮強度が $50 \sim 1000 \text{ kPa}$ の範囲である。

【0029】

本発明におけるアミン触媒は、上記一般式（1）で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物を含んでなる触媒組成物である。

【0030】

本発明において、上記一般式（1）で示されるアミン化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 としては、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基が好ましい。

【0031】

本発明において、上記一般式（1）で示されるアミン化合物としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルヘプタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジエチルヘキシルアミン、ジエチルヘプチルアミン、ジエチルオクチルアミン、ジエチルノニルアミン

、ジエチルデシルアミン、ジエチルウンデシルアミン、ジエチルドデシルアミン、ジエチルトリデシルアミン、ジエチルテトラデシルアミン、ジエチルペンタデシルアミン、ジエチルヘキサデシルアミン、ジエチルヘプタデシルアミン、ジエチルオクタデシルアミン、メチルエチルプロピルアミン、メチルエチルブチルアミン、メチルエチルペンチルアミン、メチルエチルヘキシルアミン、メチルエチルヘプチルアミン、メチルエチルオクチルアミン、メチルエチルノニルアミン、メチルエチルデシルアミン、メチルエチルウンデシルアミン、メチルエチルドデシルアミン、メチルエチルトリデシルアミン、メチルエチルテトラデシルアミン、メチルエチルペンタデシルアミン、メチルエチルヘキサデシルアミン、メチルエチルヘプタデシルアミン、メチルエチルジエチルオクタデシルアミン等が挙げられる。

【0032】

これらのアミン化合物のうち、触媒活性が高いことから、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミンが特に好ましい。

【0033】

本発明のアミン触媒として用いられる上記一般式(1)で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、モノアミンの還元メチル化やアルコールのアミノ化による方法、ハロゲン化アルキルとジアルキルアミンとの反応による方法が挙げられる。

【0034】

本発明において、上記一般式(1)で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上とからなるアミン触媒の使用量は、使用されるポリオールを100重量部に対

し、通常 0. 0 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0. 0 5 ~ 1 0 重量部の範囲である。アミン触媒の使用量が 0. 0 1 重量部より少ないとフォームの成形性が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、アミン触媒の使用量が 2 0 重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなくフォームの流動性が悪化する場合がある。

【 0 0 3 5 】

本発明において使用される上記一般式 (1) で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N' , N' - テトラメチル- 1, 6 - ヘキサレンジアミン及びN, N - ジメチルシクロヘキシルアミン群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物の組成は、特に限定するものではないが、上記一般式 (1) で示されるアミン化合物 1 0 ~ 9 5 重量% に対し、トリエチレンジアミン、N, N, N' , N' - テトラメチル- 1, 6 - ヘキサレンジアミン及びN, N - ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物が 9 0 ~ 5 重量% が好ましい。上記一般式 (1) で示されるアミン化合物が 1 0 重量% より少ないと、フォームの接着強度が悪くなる場合がある。一方、上記一般式 (1) で示されるアミン化合物が 9 5 重量% より多いと、フォームの流動性や寸法安定性が悪化し、また触媒の使用量が多くなるため、コスト的に不利になる場合がある。

【 0 0 3 6 】

次に本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法について説明する。

【 0 0 3 7 】

本発明の方法においては、ポリオールとポリイソシアネートを、上記一般式 (1) で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N' , N' - テトラメチル- 1, 6 - ヘキサレンジアミン及びN, N - ジメチルシクロヘキシルアミン群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物とからなるアミン触媒、及び発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する。

【 0 0 3 8 】

本発明のポリウレタンの製造方法に使用されるアミン触媒は、上記一般式 (1) で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N' , N' - テ

トラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミン群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とからなるアミン触媒であるが、本発明においては、それら以外にも本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げることができる。

【0 0 3 9】

有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0 0 4 0】

カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサノ酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適な例として挙げられる。

【0 0 4 1】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチル-(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジ

ン、1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0042】

第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

【0043】

本発明のアミン触媒は、前述したように単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調整にあたっては、必要ならば、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール又は水等の溶媒を使用することができる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼすおそれがあり、また経済上の理由からも好ましくない。本発明においては、このように調整された触媒を、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0044】

本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用す

ることもできる。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法において、使用されるポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース等の多価アルコール類、エチレンジアミン等の脂肪族アミン類、トルエンジアミン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物類、エタノールアミン及びジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel、"Polyurethane Handbook" (1985年版) Hanser Publishers 社 (ドイツ) p. 42-53 に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の方法において、使用されるポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版) 日刊工業新聞社 p. 117 に記載されているようなナイロン製造時の廃物、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本発明の方法において、使用されるポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法において、使用される難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロルヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリ

オール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法においては、平均水酸基価は 1 0 0 ~ 8 0 0 m g K O H / g のポリオールが好ましく、さらに 2 0 0 ~ 7 0 0 m g K O H / g のポリオールが、特に好適に使用される。

【 0 0 5 0 】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート (T D I)、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、ナフチレンジイシシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくは T D I とその誘導体又は M D I とその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【 0 0 5 1 】

T D I とその誘導体としては、2, 4 - T D I と 2, 6 - T D I の混合物又は T D I の末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。M D I とその誘導体としては、M D I とその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び／又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

これらポリイソシアネートとポリオールの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス (イソシアネート基／イソシアネート基と反応しうる活性水素基) で表すと、一般に 6 0 ~ 4 0 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の方法に用いられる発泡剤は、- 3 0 ~ 9 0 ℃の沸点を有する炭化水素であり、上記炭化水素と、水、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (H F C -

3 6 5 m f c) 等の H F C 類、及び H F E - 2 4 5 p c 等のハイドロフルオロエーテル類から選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物も使用することができる。

【 0 0 5 4 】

- 3 0 ~ 9 0 °C の沸点を有する炭化水素としては、価格面で安価であること又は取り扱いが容易であることから、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、シクロプロパン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン、2, 4-ジメチルプロパン、3, 3-ジメチルプロパン、2, 2, 3-トリメチルブタンが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明において、発泡剤の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的には、得られるフォーム密度が、通常 $10 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ となるように選択される。水の使用量は、特に限定するものではないが、ポリオール 100 重量部に対して通常 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。水の使用量が 0.1 重量部より少ないと、炭化水素の使用量が多くなり、価格的に不利である。また、水の使用量が 10 重量部より多いと、フォームの硬化速度が遅くなるとともに、フォーム表面のフライアビリティ性が大きくなり面材との接着性が著しく劣る。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法においては、必要に応じて、ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤及び助剤の存在下に反応させることができる。このような助剤としては、整泡剤、架橋剤及び／又は鎖架橋剤、難燃剤等を例示される。

【 0 0 5 7 】

本発明の方法において、整泡剤としては、界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコーン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン-グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール 100 重量部に対して通常 0.1 ~ 10 重量部である。

【0058】

本発明において、架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【0059】

本発明の方法において、難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第3リン酸エステル類、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。難燃剤の使用量は、要求される難燃性に応じて異なるため、特に限定するものではないが、ポリオール100重量部に対して通常4～20重量部である。

【0060】

本発明においては、必要に応じて、更に、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【0061】

本発明の方法は、前記原料（ポリオール、ポリイソシアネート、アミン触媒、発泡剤、助剤、添加剤等）を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

【0062】

本発明の方法により製造される製品は、種々の用途に使用できる。例えば、冷

凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下の通りである。

【 0 0 6 5 】

・ 反応性の測定項目

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

タックフリータイム：フォーム表面のべとつきがなくなった時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

【 0 0 6 6 】

・ フォームの流動性

1 0 0 × 2 5 × 3 . 0 c m のアルミニウム製モールドに混合液を一定量注入し、生成したフォームの長さ (c m) を測定した。フォームの長さが長いほど流動性に優れる。

【 0 0 6 7 】

・ フォームのコア密度

5 0 × 5 0 × 4 . 5 c m のアルミニウム製モールドを用いてフリー発泡を行い、生成したフォームの中心部を 2 0 × 2 0 × 3 c m の寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

【 0 0 6 8 】

・ フォームの接着強度

2 5 × 2 5 × 8 . 0 c m のアルミニウム製モールドの上面に 5 × 5 c m の亜鉛引き鉄板をセットして発泡させた。発泡 1 時間後、セットした鉄板の 9 0 度剥離強度を測定し、フォームの接着強度とした。

【 0 0 6 9 】

・フォームの寸法安定性

5.0 × 5.0 × 4.5 cm のアルミニウム製モールドで発泡したフォームを -30℃ × 48 時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【0070】

実施例 1 ～ 実施例 24

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 1 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 1 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃ に温度調整した。別容器で 10℃ に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) × 100} が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃ に温度調節した 2 リットル ポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃ に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 2 にあわせて示す。

【0071】

【表1】

実施例																									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配合（重量部）	ポリオールA ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ポリオールB ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シクロペンタン	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	イソペンタン													4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	スズ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	整泡剤 ³⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A ⁴⁾	0.38	0.25	0.35										0.35	0.23	0.33									
	触媒B ⁵⁾				0.45	0.30	0.80										0.40	0.28	0.70						
	触媒C ⁶⁾							0.50	0.33	0.45										0.45	0.30	0.40			
	触媒D ⁷⁾							1.00			0.60	0.40	0.55										0.55	0.35	0.50
イソシアネート INDEX ¹¹⁾	触媒E ⁸⁾	0.75	0.50		0.90	0.60					1.20	0.80		0.70	0.45		0.80	0.55					1.10		
	触媒F ⁹⁾					0.60				0.90			1.10			0.65					0.60	0.80			
	触媒G ¹⁰⁾						1.60												1.40					0.70	1.00
		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) Oxid社製POT系ポリイソシアネートポリオール(OH価=241mgKOH/g)

2) 第一工業製薬(株)製マンニヒ系ポリエーテルポリオール(OH価=469mgKOH/g)

3) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:L-5420)

4) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)

5) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

6) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

7) N,N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

8) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)

9) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

10) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

11) 日本ポリウレタン(株)製クルーゾールMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 2】

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
反応性(秒)	クリームタイム	30	25	26	29	25	26	31	25	25	30	26	26	29	24	25	28	24	25	30	24	24	29	25	25
	ゲルタイム	90	90	91	90	89	90	91	90	90	91	90	90	89	90	90	91	90	90	90	90	89	91	90	90
	タックフリータイム	150	143	143	148	143	143	150	143	144	148	145	144	151	140	145	148	142	143	149	143	143	149	143	144
	ライズタイム	161	147	153	155	148	151	158	148	150	157	148	153	162	145	150	159	148	151	155	145	150	158	146	148
	フォーム物性																								
流動性 (cm)	流動性 (cm)	78	79	80	76	78	78	76	80	79	76	80	79	79	80	81	77	79	79	77	81	80	77	81	80
	コア密度 (kg/m ³)	31.6	30.4	30.6	31.6	30.6	30.7	31.3	30.3	30.6	31.7	30.7	30.4	30.7	29.5	29.7	30.7	29.7	29.8	30.4	29.4	29.7	30.8	29.8	29.5
	接着強度 (kgf/cm2)	1.64	1.81	1.68	1.85	2.03	1.88	1.69	1.86	1.72	1.6	1.79	1.71	1.59	1.76	1.63	1.80	1.97	1.82	1.64	1.80	1.67	1.55	1.74	1.66
	寸法安定性(%)	-0.9	-1.2	-1.1	-0.6	-1.1	-1.0	-0.7	-1.0	-1.1	-0.8	-1.2	-1.4	-0.8	-1.1	-1.0	-0.5	-1.0	-0.9	-0.6	-0.9	-1.0	-0.7	-1.1	-1.3

比較例 1 ～ 比較例 1 4

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) × 100} が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃に温度調節した 2 リットル ポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 4 にあわせて示す。

【0.072】

【表 3】

比較例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合（重量部）	ポリオールA ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ポリオールB ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シクロペンタン	16	16	16	16	16	16	10	10	10	10	10	10	10
	イソペンタン							4	4	4	4	4	4	4
	水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	整泡剤 ³⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A ⁴⁾	1.60						1.45						
	触媒B ⁵⁾		1.85						1.65					
	触媒C ⁶⁾			2.10						1.90				
	触媒D ⁷⁾				2.55						2.30			
触媒E ⁸⁾					1.55						1.40			
触媒F ⁹⁾						1.10	1.45					1.05		
触媒G ¹⁰⁾													1.30	
イソシアネート INDEX ¹¹⁾		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) Oxid社製廃PET系ポリエステルポリオール(OH価=241mgKOH/g)
2) 第一工業製薬(株)製マンニツヒ系ポリエーテルポリオール(OH価=469mgKOH/g)
3) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:L-5420)
4) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)
5) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)
6) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)
7) N,N-ジメチルドデシルアミン(東京化成社製)
8) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジグリコール溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)
9) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)
10) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)
11) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 4】

	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
反応性(秒)														
クリームタイム	25	24	26	25	30	25	26	24	24	25	24	29	24	25
ゲルタイム	90	91	90	90	89	90	90	90	90	90	91	89	90	90
タックフリータイム	145	143	148	142	150	140	143	143	143	146	140	151	143	141
ライズタイム	156	157	159	153	162	155	160	155	156	157	155	160	158	156
フォーム物性														
流動性 (cm)	73	74	72	73	70	73	73	74	75	73	74	70	74	74
コア密度 (kg/m ³)	32.2	32.1	32.2	32.0	33.5	32.1	32.2	31.9	31.8	31.9	31.6	33.2	31.8	31.9
接着強度 (kgf/cm ²)	1.79	2.03	1.95	1.83	0.90	1.02	0.96	1.74	1.95	1.88	1.78	0.88	1.00	0.95
寸法安定性 (%)	-7.7	-8.1	-7.5	-6.8	-3.1	-4.6	-5.0	-6.8	-7.2	-6.8	-6.0	-2.8	-4.3	-4.3

比較例 15 ~ 比較例 29

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 5 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 5 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH

基（モル比）×100）が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表6にあわせて示す。

【0073】

【表 5】

		比較例															
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
配合（重量部）	ポリオールA ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	ポリオールB ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	HCFC-141b	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	整泡剤 ³⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	触媒A ⁴⁾	0.35	0.25	0.35													
	触媒B ⁵⁾				0.45	0.33	0.40										
	触媒C ⁶⁾							0.50	0.30	0.45							
	触媒D ⁷⁾										0.60	0.40	0.55				
	触媒E ⁸⁾	0.70			0.90			1.0			1.20			1.35			
触媒F ⁹⁾		0.50			0.65			0.60			0.80	1.10					
触媒G ¹⁰⁾			0.70			0.80			0.90								
イソシアネートINDEX ¹¹⁾		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	145	

1) Oxid社製廃PET系ポリエステルポリオール(OH価=241mgKOH/g)
2) 第一工業製薬(株)製マンニヒ系ポリエーテルポリオール(OH価=469mgKOH/g)
3) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:L-5420)
4) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)
5) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)
6) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)
7) N,N-ジメチルドデシルアミン(東京化成社製)
8) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)
9) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)
10) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)
11) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 6】

	比較例														
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
反応性(秒)															
クリームタイム	30	24	25	28	24	24	30	24	25	29	24	25	30	24	25
ゲルタイム	90	90	91	90	90	89	90	91	90	90	89	90	90	91	90
タックアライメント	152	143	145	150	143	144	150	144	145	148	143	145	150	145	146
ライズタイム	166	139	142	143	137	140	145	138	139	143	136	139	143	139	140
フォーム物性															
流動性 (cm)	78	81	80	77	80	79	78	80	80	77	81	80	78	81	81
コア密度 (kg/m ³)	30.4	29.4	29.6	30.5	29.5	29.2	30.2	29.4	29.6	30.5	29.6	29.5	30.5	29.2	29.3
接着強度 (kgf/cm ²)	1.64	1.78	1.73	1.72	1.88	1.81	1.69	1.84	1.77	1.67	1.85	1.74	1.64	1.80	1.72
寸法安定性(%)	-1.1	-1.4	-1.5	-0.9	-1.3	-0.1	-0.9	-1.1	-1.3	-0.9	-1.4	-1.5	-1.0	-1.4	-1.3

表 2、表 4 及び表 6 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【 0 0 7 4 】

すなわち、実施例 1 ～実施例 2 4 は、本発明の触媒組成物を使用し、発泡剤と

して $-30\sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を使用して、硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができる。

【0075】

これに対し、比較例1～比較例4及び比較例8～比較例11は、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物のみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、触媒量が多く必要であり、流動性及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0076】

また、比較例5～比較例7及び比較例12～比較例14は、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物を併用しないで、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン又はN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンのみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0077】

また、比較例7～比較例21は、発泡剤として、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)を使用した例であるが、本発明の触媒組成物を触媒として使用しても、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に顕著な効果は認められない。

【0078】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、発泡剤として $-30\sim 90^{\circ}\text{C}$ の沸点を有する炭化水素を使用しても、フォームの物性を損なうことなく、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。また、本発明の方法によれば、従来の発泡剤(HCFC-141b)を使用して製造したフォームと比較しても物性的に遜色ないフォームを得ることができる。

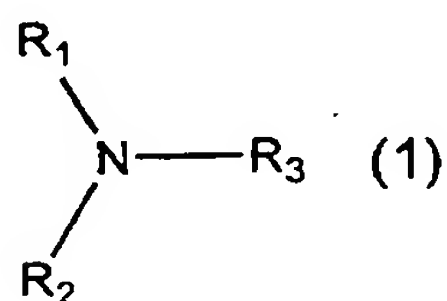
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒を開発し、その触媒を用いることで、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善した硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒及び発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式（1）

【化1】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。〕で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチル－1，6－ヘキサレンジアミン及び N ， N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として－30～90℃の沸点を有する炭化水素を使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 0 0 2 0
受付番号	5 0 3 0 0 6 2 0 8 7 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月15日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 0 0 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 2 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社